

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2000-510877  
(P2000-510877A)

(43)公表日 平成12年8月22日(2000.8.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
7/075		7/075	
7/08		7/08	
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	
33/24		33/24	
審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 28 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-535732  
(86)(22)出願日 平成10年12月10日(1998.12.10)  
(85)翻訳文提出日 平成11年8月31日(1999.8.31)  
(86)国際出願番号 P C T / F R 9 8 / 0 2 6 8 8  
(87)国際公開番号 W O 9 9 / 3 4 7 7 0  
(87)国際公開日 平成11年7月15日(1999.7.15)  
(31)優先権主張番号 9 7 / 1 6 8 0 7  
(32)優先日 平成9年12月31日(1997.12.31)  
(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 ロレアル  
フランス国 F-75008 パリ, リュ ル  
ワヤル, 14  
(72)発明者 レスル, セルジュ  
フランス国 F-95390 サン ブリ, リ  
ュ デュ マレシャル ジョフル 38  
(72)発明者 コーペーマルタン, ダニエル  
フランス国 F-75011 パリ, リュ ド  
ウ シャロンヌ 53  
(74)代理人 弁理士 園田 吉隆 (外1名)

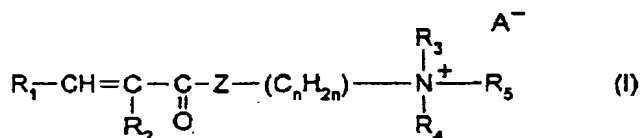
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 双性イオンポリマーと水不溶性で非揮発性のシリコーンを組合せて含有するケラチン物質処理用組成物

(57)【要約】

\*水性媒体に、少なくとも：a) 次の式(I)：

本発明は、化粧品的及び／又は皮膚科学的に許容可能な\*



[上式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し；R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基を表し；ZはNH基又は酸素原子を表し；nは2～5の整数であり；A<sup>-</sup>は有機又は無機酸から誘導されるアニオンである]の少なくとも1つのモノマーと、次の式(II)：R<sub>6</sub>-CH=C(R<sub>7</sub>)-COOH

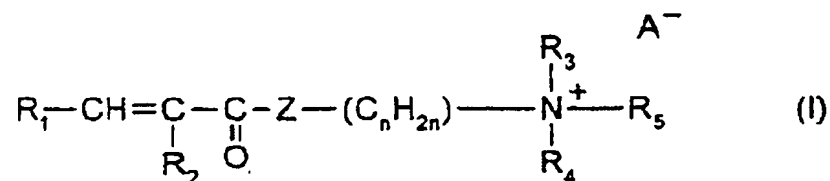
(II) [上式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は同一でも異なっていて

もよく、水素原子又はメチル基を表す]の少なくとも1つのモノマーとを共重合させることによって得られる双性イオンポリマーで、pHが6未満で20℃において、1重量%濃度で水に溶解するポリマーと；b) 非アミン性かつ非揮発性で水に不溶であり、3・10<sup>5</sup> m<sup>2</sup>/s (300センチストークス)を越える粘度を有するシリコーン；を含有せしめてなる、ケラチン物質、特に毛髪のトリートメント用組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 化粧品的及び／又は皮膚科学的に許容可能な水性媒体に、少なくとも：

a) 次の式(I)：



[上式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は同一でも異なってもよく、1～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、

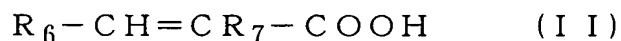
$\text{Z}$ はNH基又は酸素原子を表し、

$n$ は2～5の整数であり、

$\text{A}^-$ は有機又は無機酸から誘導されるアニオンである]

の少なくとも1種のモノマーと、

次の式(II)：



[上式中、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表す]

の少なくとも1つのモノマーとを共重合させることによって得られる双性イオンポリマーであって、pHが6以下で20℃において、1重量%の濃度まで水に溶解する一のポリマー；

b) 非アミノ性で非揮発性であって水に不溶であり、 $3 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  (300センチストークス)を越える粘度を有する一のシリコーン；

を含有してなることを特徴とする化粧品用又は皮膚用組成物。

2. シリコーンが、 $5 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  (500センチストークス)、特に  $10 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  (1000センチストークス)を越える粘度を有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. シリコーンが：

(i) ポリアルキルシロキサン；

(i i) ポリアリールシロキサン；

(i i i) ポリアルキルアリールシロキサン；

(i v) シリコーンガム；

(v) シリコーン樹脂；

(v i) シロキサン鎖に直接結合するか、又は炭化水素系基を介して結合する、一又は複数のオルガノ官能基をその一般構造に含有するポリオルガノシロキサン；

(v i i) 繰り返し単位としてポリシロキサン-ポリオキシアルキレンの直鎖状ブロックを有するブロックコポリマー；

(v i i i) シリコーンを含有しない有機モノマーから形成される有機主鎖と、該主鎖内部、並びに場合によってはその末端の少なくとも一方にグラフトする、少なくとも1つのポリシロキサンマクロモノマーからなる、非シリコーン有機骨格を含むグラフトシリコーンポリマー；

(i x) ポリシロキサン主鎖と、該主鎖内部、並びに場合によってはその末端の少なくとも一方にグラフトするシリコーンを含有しない少なくとも1つの有機マクロモノマーを含む、非シリコーン有機モノマーがグラフトしたポリシロキサン骨格を含有するグラフトシリコーンポリマー；

(x) 又はそれらの混合物；

からなる群から選択されることを特徴とする請求項1又は2に記載の組成物。

4. ポリアルキルシロキサンが：

- ー トリメチルシリル末端基を有する直鎖状のポリジメチルシロキサン、
- ー ヒドロキシジメチルシリル末端基を有する直鎖状のポリジメチルシロキサン、

からなる群から選択されることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

5. シリコーンガムが、溶媒中に単独又は混合物として含まれる、20000～1000000の数平均分子量を有するポリジオルガノポリシロキサンであ

ることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

6. シリコーンガムが以下の化合物：

- ポリジメチルシロキサン、
- ポリ [(ジメチルシロキサン) / (メチルビニルシロキサン)]、
- ポリ [(ジメチルシロキサン) / (ジフェニルシロキサン)]、
- ポリ [(ジメチルシロキサン) / (フェニルメチルシロキサン)]、
- ポリ [(ジメチルシロキサン) / (ジフェニルシロキサン) / (メチルビニルシロキサン)]、

から選択されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

7. シリコーンガムが：

- a) 鎖の末端がヒドロキシル化したポリジメチルシロキサンと環状のポリジメチルシロキサンから形成される混合物；
- b) 環状シリコーンとポリジメチルシロキサンガムから形成される混合物；
- c) ポリジメチルシロキサン(PDMS)ガムとPDMS油の混合物；

からなる群から選択されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

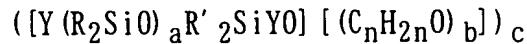
8. シリコーン樹脂が、Rが1～6の炭素原子を有する炭化水素系基又はフェニル基を示す単位： $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ を含むシロキサン系であることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

9. 有機修飾されたポリオルガノシロキサンが：

- a) アルキル基を含んでもよい、ポリエチレンオキシ及び／又はポリプロピレンオキシ基；
- b) (ペル)フルオロ基；
- c) チオール基；
- d) カルボキシラート基；
- e) ヒドロキシル化基；
- f) アルコキシシル化基；
- g) アシルオキシアルキル基；
- h) 両性基；
- i) 重亜硫酸基；

を含有するものから選択されることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

10. 直鎖状ブロックコポリマーが、一般式：



に相当するものであり、上式中、

- － R及びR'は、同一でも異なってもよく、脂肪族性不飽和を含まない一価の炭化水素系基を表し、
  - － nは2～4の範囲の整数であり、
  - － aは5以上の整数であり、
  - － bは4以上の整数であり、
  - － cは4以上の整数であり、
  - － Yは、炭素-ケイ素結合を介して隣接するケイ素原子に結合し、酸素原子を介してポリオキシアルキレンブロックに結合する二価の有機基を表し、
  - － 各シロキサブロックの平均分子量が約400～約10000であり、各ポリオキシアルキレンブロックの平均分子量が約300～約10000であり、
  - － シロキサブロックがブロックコポリマーの重量の約10%～約95%であり、
  - － ブロックコポリマーの平均分子量が少なくとも3000である、
- ことを特徴とする請求項3に記載の組成物。

11. シリコンが、組成物の全重量に対して0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%の範囲の割合で存在していることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

12. 式(I)のモノマーが：

- － ジメチルアミノエチルメタクリラート、ジメチルアミノエチルアクリラート、
- － ジエチルアミノエチルメタクリラート、ジエチルアミノエチルアクリラート、
- － ジメチルアミノプロピルメタクリラート、ジメチルアミノプロピルアクリラート、
- － ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、

ルアミド、

で、 $C_1-C_4$ アルキルハライド又は硫酸 $C_1-C_4$ ジアルキル等で第4級化されたものの、からなる群から選択されることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

13. 式(I)のモノマーが、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択されることを特徴とする請求項12に記載の組成物。

14. 式(II)のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

15. 式(I)のモノマーがアクリル酸であることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

16. 双性イオンポリマーが、アクリル酸とアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー及びアクリル酸/メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

17. 双性イオンポリマーが、組成物の全重量に対して0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲の濃度で存在することを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載の組成物。

18. pHが3~11に調節されていることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

19. アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性及び双性イオン性界面活性剤の群から選択される少なくとも1種の界面活性剤又は界面活性剤の混合物からなる洗浄基剤をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

20. 洗浄基剤が、組成物の全重量に対して4~30重量%であることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

21. 化粧品的又は皮膚科学的に許容可能な媒体が、水、又は水と低級アルコ

ールの混合物からなることを特徴とする請求項1ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

22. 金属イオン封鎖剤、柔軟剤、発泡調節剤、染料、真珠光沢剤、保湿剤、抗フケ剤、抗脂漏剤、懸濁剤、セラミド類、擬似セラミド類、直鎖状又は分枝状の $C_{16}$ - $C_{40}$ 鎖を有する脂肪酸、ヒドロキシ酸、電解質、増粘剤、脂肪酸エステル、グリセロールの脂肪酸エステル、界面活性剤、香料、防腐剤、シリコーン又は非シリコーンのサンスクリーン剤、タンパク質、ビタミン類、イオン性又は非イオン性のポリマー、水溶性のシリコーン、植物性、動物性、鉱物性又は合成油、及び化粧品の分野で従来より使用されている任意の他の添加剤から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし21のいずれか1項に記載の組成物。

23. 毛髪を洗浄、コンディショニング及び／又はスタイリングするための洗い流す製品であることを特徴とする請求項1ないし22のいずれか1項に記載の組成物。

24. 請求項1ないし23のいずれか1項に記載の組成物を濡れたケラチン物質に直接適用し、場合によっては所定時間放置した後、水で洗い流すことからなることを特徴とする、毛髪等のケラチン物質の美容処理方法。

25. 非アミノ性で非揮発性であり水に不溶のシリコーンを含有する組成物における、シリコーンのコンディショニング特性を高めるための請求項1に記載されている双性イオンポリマーの使用。

## 【発明の詳細な説明】

双性イオンポリマーと水不溶性で非揮発性のシリコーンを  
組合せて含有するケラチン物質処理用組成物

本発明は、双性イオンポリマーと、非アミノ性、非揮発性で水に不溶のシリコーンとを組合せて含有するケラチン物質、特に毛髪を処理するための新規組成物、並びにそれらの使用及び方法に関する。

適用してすすいだ後に、付加的な美容特性、例えば柔軟性、しなやかさ、良好なもつれのほぐれ易さ、光沢及び／又はスタイリング効果を付与する毛髪用コンディショナーが、シャンプー及びコンディショナーの分野において近年探求されている。

シリコーンが、それが付与する毛髪コンディショニング特性、柔軟性及びもつれのほぐれ性及び光沢効果のために、毛髪用処方物において特に好ましい化粧品用製品であることは、従来より知られている。それらが洗い流される毛髪用製品に使用される場合、これらの成分は毛髪には付着しにくく、適用してすすいだ後、均質な状態で付着することが困難で、シリコーンに固有の望ましい効果を毛髪に付与することができないといった欠点を有する。

第4級アンモニウム型のモノマーとカルボン酸型のモノマーとを含有する双性イオンポリマーをベースとしたシャンプー組成物が、国際特許出願公開第91／03229号において考察されている。単独で使用されるこれらのポリマーでは、満足 of いく化粧品特性を得ることはできなかった。

また、アクリル酸／ジアリルジメチルアンモニウムクロリド型の両性ポリマーとシリコーンとの組合せは、米国特許第5650383号において考察されている。これらの組合せも、今だ完全には満足 of いくものではない。

本出願人は、特定の双性イオンポリマーを、非アミノ性で非揮発性であり、水に不溶で以下に定義する粘度を有するシリコーンと組合せることにより、驚くべきことに、上述した欠点を有さず、化粧品特性、特に感触、もつれのほぐれ易さ、並びに良好なスタイリング特性を高めることのできる、非アミノ性シリコーンを



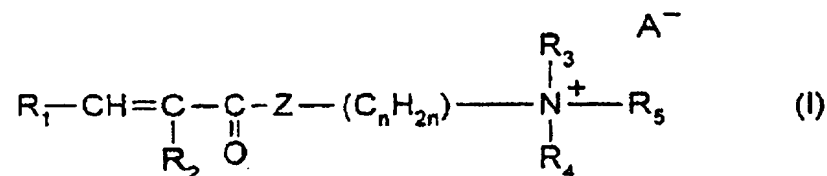
ベースにした化粧品用組成物が得られることを見出した。

特にこの組合せにより、シリコーンのケラチン物質への付着性が促進される。

さらに、本出願人は、予期しないことに、以下に定義する双性イオンポリマーと本発明のシリコーンを組合せることにより、双性イオンポリマーの化粧品特性が著しく高められことを見出した。

よって、本発明の主題は、化粧品的及び／又は皮膚科学的に許容可能な水性媒体に、少なくとも：

a) 次の式(I)：



[上式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は同一でも異なってもよく、1～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、

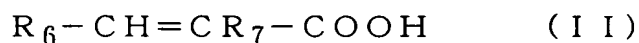
ZはNH基又は酸素原子を表し、

nは2～5の整数であり、

$\text{A}^-$ は有機又は無機酸から誘導されるアニオンである]

の少なくとも1種のモノマーと、

次の式(II)：



[上式中、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表す]

の少なくとも1種のモノマーとを共重合させることによって得られる双性イオンポリマーで、pHが6以下で20℃において、1重量%の濃度まで水に溶解する一のポリマー；

b) 非アミノ性かつ非揮発性で水不溶性であり、 $3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (300センチストークス)を越える粘度を有する一のシリコーン；

を含有せしめてなる化粧品用又は皮膚科学的組成物にある。

また本発明の主題は、シリコーンのコンディショニング効果を高めるために、アミンを含まず、非揮発性で水に不溶のシリコーンを含有する組成物への、上述した双性イオンポリマーの使用にある。

本発明において、「ケラチン物質」という表現は、毛髪、睫毛、眉毛、皮膚、爪、粘膜又は頭皮、特に毛髪を意味する。

本発明において、式(I)のモノマーは、好ましくは：

- ジメチルアミノエチルメタクリラート、ジメチルアミノエチルアクリラート、
- ジエチルアミノエチルメタクリラート、ジエチルアミノエチルアクリラート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリラート、ジメチルアミノプロピルアクリラート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、

で、例えば $C_1-C_4$ アルキルハライド又は硫酸 $C_1-C_4$ ジアルキルで第4級化されたもの、

からなる群から選択される。

式(I)のモノマーは、特にアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択される。

本発明の式(II)のモノマーは、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸からなる群から選択される。

特に式(II)のモノマーはアクリル酸である。

本発明の双性イオンポリマーを構成するモノマーは、好ましくは予め中和及び／又は予め第4級化されている。

カチオン電荷／アニオン電荷の数の比は一般的に1未満である。

双性イオンポリマーの重量平均分子量は500～50000000、好ましくは10000～50000000の範囲にある。

また、本発明のポリマーは他のモノマー、例えば非イオン性モノマー、特にC

1-C<sub>4</sub>アルキルアクリラート又はメタクリラートを含有し得る。

本発明の双性イオンポリマーは、例えば独国特許出願第3929973号に記

載されている。

本発明で特に好ましい双性イオンポリマーは、アクリル酸／アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー及びアクリル酸／メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマーから選択される。

さらにアクリル酸／アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸メチルのターポリマー、例えばカルゴン社 (Calgon) からメルクアット (Merquat) 2001の名称で販売されているものを使用することもできる。

本発明のシリコーンは、好ましくは $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (50.0センチストークス)を越える、特に $10 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (1000センチストークス)を越える粘度を有する。好ましくは、シリコーンは $50000000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の粘度を有する。粘度は25℃で測定されたものである。

以下又は上述の全ての記載において、「シリコーン」及び「ポリシロキサン」という用語は、一般的に許容されるところに従って、適切に官能化されたシラン類の重縮合及び／又は重合により得られる、可変の分子量の直鎖状又は環状、分枝状又は架橋した構造を有する、任意のオルガノシリコンポリマー又はオリゴマーであり、本質的に、ケイ素原子が酸素原子により互いに結合している(シロキサン結合 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ )主要単位の繰り返しからなり、場合によっては置換された炭化水素系基が前記ケイ素原子に炭素原子を介して直接結合しているものを示すものである。最も一般的に使用される炭化水素系基は、アルキル基、特にC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、中でもメチル、フルオロアルキル基、アリール基、特にフェニル、及びアルケニル基、特にビニルであり；シロキサン鎖に炭化水素系基を介して、又は直接結合し得る他の種類の基は、特に、水素、ハロゲン、特に塩素、臭素又はフッ素、チオール類、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基(又はポリエーテル)、特にポリオキシエチレン及び／又はポリオキシプロピレン、ヒドロキシル又はヒドロキシアルキル基、アミド基、アシルオキシ又はアシルオ

キシアルキル基、アニオン基、例えばカルボキシラート類、チオグリコラート類、スルホスクシナート類、チオスルファート類、ホスファート類及びスルファート類であり、もちろん、このリストはいかなる場合においても限定するものではない(いわゆる、「有機修飾」されたシリコーン類)。

本発明において「非アミノ性シリコーン」という用語は、少なくとも1つの第1級アミン又は第4級アンモニウム基を含有しない任意のシリコーンを示す。

$3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  を越える粘度を有する本発明のシリコーンの中でも：

(i) ポリアルキルシロキサン；

(i i) ポリアリールシロキサン；

(i i i) ポリアルキルアリールシロキサン；

(i v) シリコーンガム；

(v) シリコーン樹脂；

(v i) シロキサン鎖に直接結合するか、又は炭化水素系基を介して結合する、一又は複数のオルガノ官能基をその一般構造に含有するポリオルガノシロキサン；

(v i i) 繰り返し単位としてポリシロキサン-ポリオキシアルキレンの直鎖状ブロックを有するブロックコポリマー；

(v i i i) シリコーンを含有しない有機モノマーから形成される有機主鎖と、該主鎖内部、並びに場合によってはその末端の少なくとも一方にグラフトする、少なくとも1つのポリシロキサンマクロモノマーからなる、非シリコーン有機骨格を含有するグラフトシリコーンポリマー；

(i x) ポリシロキサン主鎖と、該主鎖内部、並びに場合によってはその末端の少なくとも一方にグラフトするシリコーンを含有しない少なくとも1つの有機マクロモノマーを含む、非シリコーン有機モノマーがグラフトしたポリシロキサン骨格を含有するグラフトシリコーンポリマー；

(x) 又はそれらの混合物；

を挙げることができる。

ポリアルキルシロキサンとしては、主に：

— トリメチルシリル末端基を有する直鎖状のポリジメチルシロキサン、例えば

、限定するものではないが、ローン・プーラン社 (Rhone-Poulenc) から販売されている70047シリーズのシルピオン (Silbione) 油；ローン・プーラン社のオイル47V500000、又はジェネラル・エレクトリック社 (General Electric) の所定のビスカシル油 (Viscasil oils) ；

ー ヒドロキシジメチルシリル末端基を有する直鎖状のポリジメチルシロキサン、

例えば、ローン・プーラン社の48Vシリーズの油；  
を挙げることができる。

このクラスのポリアルキルシロキサンにおいては、ポリ ( $C_1-C_{20}$ ) アルキルシロキサンであり、ゴールドシュミット社 (Goldschmidt) からアビルワックス (Abilwax) 9800及びアビルワックス9801の商品名で販売されている、ポリアルキルシロキサンをさらに挙げることができる。

ポリアルキルアリールシロキサンとしては、直鎖状又は分枝状のポリジメチルメチルフェニルシロキサン及びポリジメチルジフェニルシロキサン、例えば、ダウ・コーニング社 (Dow Corning) の製品であるDC556コスメティック・グレイド・フルイドを挙げることができる。

本発明のシリコーンガムは、揮発性シリコーン、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 油、ポリフェニルメチルシロキサン (PPMS) 油、イソパラフィン、ポリイソブチレン、塩化メチレン、ペンタン、ドデカン及びトリデカン、又はそれらの混合物から選択される溶媒中で、単独又は混合物として使用される、200000~1000000の平均分子量を有するポリオルガノシロキサンである。

例えば以下の化合物：

- ー ポリジメチルシロキサン、
- ー ポリ [(ジメチルシロキサン) / (メチルビニルシロキサン)]、
- ー ポリ [(ジメチルシロキサン) / (ジフェニルシロキサン)]、
- ー ポリ [(ジメチルシロキサン) / (フェニルメチルシロキサン)]、
- ー ポリ [(ジメチルシロキサン) / (ジフェニルシロキサン) / (メチルビニルシロキサン)]、

を挙げることができる。

また、例えば次の混合物を挙げることができる：

1) 鎖の末端がヒドロキシル化したポリジメチルシロキサン (CTFA命名法によるところのジメチコノール) と環状のポリジメチルシロキサン (CTFA命名法によるところのシクロメチコーン) から形成される混合物、例えばダウ・コーニング社から販売されている製品であるQ2・1401。

2) 環状シリコーンとポリジメチルシロキサンガムから形成される混合物、例えば

ば、SF1202シリコーン・フルイド (デカメチルシクロペンタシロキサン) に溶解した、分子量500000を有するSE30ガムである、ジェネラル・エレクトリック社の製品であるSF1214シリコーン・フルイド。

3) 異なる粘度を有する2つのポリジメチルシロキサン (PDMS)、特に、PDMSガムとPDMSオイルの混合物、例えばジェネラル・エレクトリック社の製品であるSF1236及びCF1241。製品SF1236は、 $20\text{ m}^2/\text{s}$ の粘度を有する上述したSE30オイルと、 $5 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ の粘度を有するSF96オイルの混合物 (SE30ガムが15%とSF96オイルが85%) である。製品CF1241は、 $10^{-3}\text{ m}^2/\text{s}$ の粘度を有するPDMS (67%) とSE30ガム (33%) の混合物である。

本発明に係るシリコーン樹脂は、好ましくは、Rが1～6の炭素原子を有する炭化水素系基又はフェニル基を示す単位：

$\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 及び $\text{SiO}_{4/2}$ を含む架橋したシロキサン系である。これらの生成物の中でも特にRが低級アルキル基又はフェニル基を示すものが好ましい。

これらの樹脂としては、ダウ・コーニング社からダウ・コーニング593の名称で販売されている製品、又はジメチル／トリメチルポリシロキサンであって、ジェネラル・エレクトリック社からシリコーン・フルイドSS4267の名称で販売されているものを挙げることができる。

本発明の有機修飾されたポリオルガノシロキサンは、その一般構造に、シロキ

サン鎖に直接結合するか、又は炭化水素系基を介して結合する一又は複数のオルガノ官能基を含む、上述したポリオルガノシロキサンである。

例えば：

a) アルキル基を含んでいてもよい、ポリエチレンオキシ及び／又はポリプロピレンオキシ基を含有するポリオルガノシロキサン、例えばダウ・コーニング社からQ2・5200の名称で販売されている、ラウリルメチコーンコポリオールとして知られている製品：

b) (ペル)フルオロ基、例えばトリフルオロアルキル基を含有するポリオルガノシロキサンで、例えばシンエツ社 (Shin Etsu) からFL100の名称で販売されている

もの；

c) チオール基を含有するポリオルガノシロキサン；

d) カルボキシラート基を含有するポリオルガノシロキサン、例えばチッソ・コーポレーション (Chisso Corporation) の欧州特許第185507号に記載されている製品；

e) ヒドロキシシル化基を含有するポリオルガノシロキサン、例えば仏国特許出願第85／16334号に記載されているヒドロキシアルキル官能基を含有するポリオルガノポリシロキサン、特にγ-ヒドロキシプロピル官能基を含有するポリオルガノポリシロキサン；

f) 少なくとも12の炭素原子を有するアルコキシシル化基を含むポリオルガノシロキサン、例えばSWSシリコーン社の製品であるシリコーン・コポリマーF755、及びゴールドシュミット社の製品であるアビルワックス2428、アビルワックス2434及びアビルワックス2440；

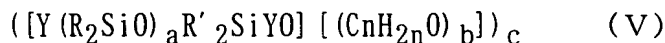
g) 少なくとも12の炭素原子を有するアシルオキシアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン、例えば仏国特許出願第88／17433号に記載されているポリオルガノシロキサン、特にステアロイルオキシプロピル官能基を含有するポリオルガノシロキサン；

h) 両性基を含有するポリオルガノシロキサン；

i) 重亜硫酸基を含有するポリオルガノシロキサン；

を挙げることができる。

本発明において使用され、繰り返し単位としてポリシロキサンーポリオキシアルキレンの直鎖状ブロックを有するブロックコポリマーは、好ましくは次の一般式：



を有するものであり、上式中、

- R及びR'は、同一でも異なってもよく、脂肪族性不飽和を含まない一価の炭化水素系基を表し、
- nは2～4の範囲の整数であり、
- aは5以上、好ましくは5～200、特に5～100の整数であり、
- bは4以上、好ましくは4～200、特に5～100の整数であり、
- cは4以上、好ましくは4～1000、特に5～300の整数であり、
- Yは、炭素-ケイ素結合を介して隣接するケイ素原子に結合し、酸素原子を介してポリオキシアルキレンブロックに結合する二価の有機基を表し、
- 各々のシロキサンプロックの平均分子量が約400～約10000であり、各々のポリオキシアルキレンブロックの平均分子量が約300～約10000であり、
- シロキサンプロックがブロックコポリマーの重量の約10%～約95%であり、
- ブロックコポリマーの平均分子量が少なくとも3000、好ましくは5000～1000000、特に10000～200000である。

R及びR'は、好ましくは、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル及びドデシル基、アリール基、例えばフェニル及びナフチル、アラルキル基、例えばベンジル及びフェニルエチル、及びトリル、キシリル及びシクロヘキシル基を含む群から選択される。

Yは、好ましくは-R'''-、-R'''-CO-、-R'''-NHCO-、-R'''-NH-CO-NH-R'''-NHCO又は-R''-OCONH-R'''-NHCOであり、ここで



、 $R''$ は二価のアルキレン基、例えばエチレン、プロピレン又はブチレンであり、 $R'''$ は二価のアルキレン基又は二価のアリーレン基、例えば $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ 又は $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ である。

より好ましくは、 $Y$ は二価のアルキレン基、特に $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 基又は $C_4H_8$ 基を表す。

本発明で使用されるブロックコポリマーの調製については、その教示が本明細書に出典を明示して取込まれる欧州特許公開第0492657号に記載されている。

本発明に係る、ポリシロキサンを含むモノマーでグラフト化した非シリコーン有機骨格を含むポリマーは、好ましくは米国特許第4693935号、同4728571号及び同4972037号、及び欧州特許公開第0412704号、欧州特許公開第0412707号、欧州特許公開第0640105号及び国際特許

公開第95/00578号に記載されているものから選択され、これらの教示の全体は、非限定的な出典明示により本明細書に含まれる。それらは、エチレン性不飽和を含むモノマー、及びビニル末端基を有するシリコーンマクロマーのラジカル重合により得られるコポリマー、又は官能化基を含むポリオレフィンと、該官能化基と反応する末端官能基を有するポリシロキサンマクロマーとの反応によって得られるコポリマーである。

本発明を実施するのに適切な、非シリコーン有機モノマーがグラフトしたポリシロキサン骨格を有するポリマー、並びにそれらの特定の調製方法の具体例は、特に、欧州特許公開第0582152号、国際特許出願公開第93/23009号及び国際特許出願公開第95/03776号に記載されており、これらの教示の全体は、非限定的な出典明示により本明細書に取り込まれる。

本発明の双性イオンポリマーは、組成物の全重量に対して、好ましくは0.01～20重量%、特に0.1～10重量%の範囲の割合で本発明の組成物に存在している。

本発明のシリコーンは、組成物の全重量に対して、一般的に0.001～20

重量%、好ましくは0.01～10重量%の範囲の割合で組成物に存在している。

本発明の水性組成物のpHは、バッファー、又は塩基性化もしくは酸性化剤を使用して、好ましくは3～11、特に5～9に調節される。

特にシャンプーの形態である場合、本発明の組成物は、洗浄基剤、一般的に水性のものを含有する。

洗浄基剤を形成する界面活性剤(類)は、等しく、アニオン性、両性、非イオン性、双性イオン性及びカチオン性の界面活性剤から、単独で又は混合物として選択することができる。

洗浄基剤の最小量は、満足のいく起泡力及び／又は洗浄力を最終組成物に付与するのに十分な量である。

しかして、本発明において、洗浄基剤は、最終組成物の全重量に対して4重量%～30重量%、好ましくは10重量%～25重量%、さらに好ましくは12重量%～20重量%にすることができる。

本発明の実施に適切な界面活性剤は、特に次のものである：

(i) アニオン性界面活性剤(類)：

本発明において、これらの性質は、実際には、あまり重要な特徴ではない。

よって、本発明において、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤の例として、特に(非限定的列举)、次の化合物：

アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキルアリールポリエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類；アルキルスルホナート類、アルキルホスファート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリールスルホナート類、 $\alpha$ -オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類；アルキルスルホスクシナート類、アルキルエーテルスルホスクシナート類、アルキルアミドスルホスクシナート類；アルキルスルホスクシナマート類；アルキルスルホアセタート類；アルキルエーテルホスファート類；アシルサルコシナート類；アシルイセチオナート類及びN-アシルタウラート類で；これら全ての種々の化合物のアルキル又はアシ

ル基は、好ましくは8～24の炭素原子を有し、アリール基は、好ましくはフェニル又はベンジル基であるもの、の塩類(特にアルカリ金属塩、中でもナトリウムの塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はマグネシウム塩)を挙げることができる。また、使用可能なアニオン性界面活性剤として、脂肪酸塩、例えば、オレイン酸、リシノレイン酸、パルミチン酸及びステアリン酸、コブラ油酸又は水素化コブラ油酸の塩；アシル基が8～20の炭素原子を有するアシルラクチレート類を挙げることができる。さらに、弱いアニオン性界面活性剤、例えば、アルキル-D-ガラクトシドウロン酸及びそれらの塩、及びポリオキシアルキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩類、特に2～50のエチレンオキシド基を含有するもの、及びそれらの混合物を使用することもできる。

アニオン性界面活性剤の中でも、本発明ではアルキルスルファート塩及びアルキルエーテルスルファート塩及びそれらの混合物が好ましく使用される。

(i i) 非イオン性界面活性剤(類)：

非イオン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物〔これに関して、

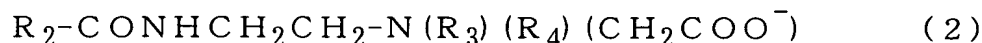
特に、ブラッキー・アンド・サン社(Blackie & Son)(グラスゴー及びロンドン)から出版されている、エム・アール・ポーター(M. R. Porter)の「界面活性剤ハンドブック(Handbook of Surfactants)」(1991年、116-178頁)を参照〕であり、本発明において、それらの性質はあまり重要ではない。しかして、それらは、特に(非限定的列举)、例えば8～18の炭素原子を含有する脂肪鎖を有するポリエトキシ化、ポリプロポキシ化又はポリグリセロール化された脂肪酸、アルキルフェノール類、 $\alpha$ -ジオール類又はアルコール類、特に、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数が2～50の範囲、グリセロール基の数が2～30の範囲とできるものから選択することができる。また、エチレン及びプロピレンオキシドのコポリマー、又は脂肪アルコールとエチレン及びプロピレンオキシドの縮合物；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシル

化脂肪アミド類、平均1～5、特に1.5～4のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪アミド類；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミン類；2～30モルのエチレンオキシドを有するオキシエチレン化されたソルビタンの脂肪酸エステル類；スクロースの脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル類、アルキルポリグリコシド類、N-アルキルグルカミン誘導体、アミノオキシド類、例えば(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)アルキルアミノオキシド類又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド類を挙げることができる。アルキルポリグリコシド類が、本発明の範囲内において、特に良好な非イオン性界面活性剤を構成することを特筆しておく。

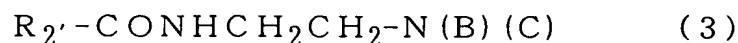
(i i i) 両性又は双性イオン性界面活性剤(類)：

本発明において、両性又は双性イオン性界面活性剤の性質はあまり重要な特徴ではなく、特に(非限定的列举)、脂肪族基が8～18の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、少なくとも1種の水溶性のアニオン性基(例えば、カルボキシラート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート)を含有する、脂肪族の第2級又は第3級アミンの誘導体であってよく；さらに、(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルベタイン類、スルホベタイン類、(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミド(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルベタイン類又は(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミド(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルスルホベタイン類を挙げることができる。

アミン誘導体としては、次の式：



[上式中、R<sub>2</sub>は、加水分解されたコブラ油中に存在する酸R<sub>2</sub>-COOHのアルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を示し、R<sub>3</sub>は、β-ヒドロキシエチル基を示し、R<sub>4</sub>はカルボキシメチル基を示す]；及び



[上式中、Bは、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX'を示し、Cは、z = 1又は2である-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y'を示し、

X'は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH基又は水素原子を示し、

Y'は、-COOH又は-CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H基を示し、

$R_2$  は、加水分解された亜麻仁油又はコブラ油中に存在する酸  $R_9-COOH$  のアルキル基、アルキル基、特に  $C_7$ 、 $C_9$ 、 $C_{11}$  又は  $C_{13}$  アルキル基、 $C_{17}$  アルキル基及びそのイソ形、不飽和の  $C_{17}$  基を示す] ；

の構造を有し、それぞれアンホカルボキシグリシナート類 (Amphocarboxyglycinate) 及びアンホカルボキシプロピオナート類 (Amphocarboxypropionate) の名称で、CTFA辞典、第3版、1982に分類され、米国特許第2528378号及び米国特許第2781354号に記載され、ミラノール (Miranol) の名称で販売されている製品を挙げることができる。

例えば、ミラノール社からミラノール  $C_2M$  濃縮物の商品名で販売されている、ココアンホカルボキシグリシナートを挙げることができる。

(iv) カチオン性界面活性剤：

本発明において、カチオン性界面活性剤の性質はあまり重要な特徴ではなく、特に (非限定的列挙)、ポリオキシアルキレン化されていてもよい、第1級、第2級又は第3級脂肪アミンの塩；第4級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム又はアルキルピリジニウムクロリド又はブロミド；イミダゾリン誘導体；又はカチオン性のアミンオキシド類を挙げることができる。

本発明の組成物の化粧品的又は皮膚科学的に許容可能な媒体は、好ましくは水

又は低級アルコール、例えばエタノール、イソプロパノール又はブタノールの水性-アルコール溶液である。

また本発明の組成物は、金属イオン封鎖剤、柔軟剤、発泡調節剤、染料、真珠光沢剤、保湿剤、抗フケ剤、抗脂漏剤、懸濁剤、セラミド類、擬似セラミド類、直鎖状又は分枝状の  $C_{16}-C_{40}$  鎖を有する脂肪酸、ヒドロキシ酸、電解質、増粘剤、脂肪酸エステル、グリセロールの脂肪酸エステル、界面活性剤、香料、防腐剤、シリコーン又は非シリコーンのサンスクリーン剤、タンパク質、ビタミン類、イオン性又は非イオン性のポリマー、水溶性のシリコーン、植物性、動物性、

鉱物性又は合成油、化粧品分野で従来より使用されている任意の他の添加剤から選択される、少なくとも1種の添加剤をさらに含有し得る。

これらの添加剤は、組成物の全重量に対して0～40重量%の範囲の割合で本発明の組成物に存在する。各々の添加剤の正確な量はその性質に依存し、当業者により容易に決定される。

言うまでもなく、当業者であれば考慮される添加により、本発明の組成物に固有の有利な特性が悪影響を受けないか、実質的に受けないように留意して、本発明の組成物に添加される任意の化合物(類)を選択するであろう。

これらの組成物は、比較的増粘した液体、クリーム又はゲルの形態とすることができ、それらは、主として、毛髪の洗浄、コンディショニング及び／又はスタイリングに適したものである。また、洗い流すローションの形態とすることもできる。

本発明の他の主題は、上述した組成物を湿ったケラチン物質に直接適用し、場合によっては所定時間放置した後、水ですすぐことからなることを特徴とする毛髪の美容処理方法からなり：この方法は、数回繰り返すことができる。

上述したように、本発明の組成物は、すすいだ後に、特に、毛髪のもつれのほぐれ具合の容易性、毛髪の柔軟性及び滑らかさ、光沢及びボリュームに現れるような、顕著なコンディショニング効果を毛髪に付与する。

スタイリングの容易性、保持力、並びに湿った髪にかなり改善されたを付与する。

以下、本発明を例証する実施例を示すが、本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

一方は本発明品(組成物A)で、他方は比較品(組成物B)である2つのシャンプー組成物を調製した：

	<u>A</u> 本発明品	<u>B</u> 比較品
- 2.2molのエチレンオキシドを含有するラウリルエーテル硫酸ナトリウム(70/30 C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> )	3gAM	3gAM
- 30%のAMを含有するラウリルアミドエーテル(3EO)カルボン酸ナトリウム [カオー社(KAO)のアキポ・フォーム(Akypo Foam)30BV]	12gAM	12gAM
- シリコーン(60000cST) (*)	2g	2g
- ジアリルジメチルアンモニウムクロリドと アクリル酸のコポリマー (カルゴン社のメルクアット280)	—	2gAM
- 10%のAMを含有する水溶液である、アクリル酸/メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー	2gAM	—
- 1-(ヘキサデシルオキシ)-2-オクタデカノール/セチルアルコールの混合物	2.5g	2.5g
- コプラ酸モノイソプロパノールアミド	1.5g	1.5g
- NaOH		pHを7.5にする量
- 塩酸	pHを7.5にする量	
- 脱塩水	全体を100gにする量	全体を100gにする量

(★) : フリイドDC200-60000cStの名称で、ダウ・コーニング社から販売されている、粘度60000cStのポリジメチルシロキサン

予め湿らせておいた、ナチュラルな毛髪の本2.5gに、約1gの組成物Aを適用してシャンプーを行う。シャンプーを泡立たせ、毛髪を10分間放置し、ついで多量の水ですすぐ。毛髪の本を60℃で30分間乾燥させる。比較組成物Bで、上述と同様の手順を実施する。

分析により、毛髪へのシリコーンの付着性は、本発明の組成物 Aの方が良好であることが示された。

#### 実施例 2 :

以下のシャンプー組成物を調製する：

KAG 40 の名称でカオー社から販売されている、40%水溶液である C <sub>9</sub> /C <sub>11</sub> アルキルポリグルコシド (1. 4)	10 g AM
アキボ・フォーム 30 BV の名称でカオー社から販売されている、水中に 30%の AMを含むラウリルアミドエーテル (3 EO) カルボン酸ナトリウム	5 g AM
カルゴン社からメルクアット 2001 の名称で販売されている、20%の水溶液であるアクリル酸/メタクリロアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸メチルのターポリマー	1 g AM
ローン・プーラン社からミラシル (Mirasil) DM 500000 の名称で販売されている、ポリジメチルシロキサン (粘度・250000 cSt)	1 g
コプラ酸モノイソプロパノールアミド	2 g
1-(ヘキサデシルオキシ)-2-オクタデカノール/セチルアルコールの混合物	2. 5 g
グッドリッチ社 (Goodrich) からカルボポール (Carbopol) 980 の名称で販売されている、架	
橋したポリアクリル酸	0. 5 g
防腐剤、香料	適量
水	全体を 100 g にする量
pH を 6 に調節 (NaOH)	



良好な泡立ち性、良好なスタイリング効果を有し、乾燥した毛髪を滑らかにし、柔軟な感触を付与するシャンプーが得られた。

### 実施例 3

以下のシャンプー組成物を調製する：

30%のAMを含有する水溶液であるラウリル硫酸アンモニウム [アルブライト・アンド・ウィルソン社 (Albright and Wilson) のエンピコール (Empicol) AL 30/FL]	12 g AM
5000 cSt の粘度を有するポリ (メチルポリオキシエチレン化ジメチルメチルセチル) シロキサン (ゴールドシュミット社のアビル EM 90)	2 g
エチルグリコールジステアラート	1 g AM
コブラジエタノールアミド	2 g AM
37%のAMを含有する水溶液である、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸ナトリウムのコポリマー [ヘンケル社 (Henkel) のポリクアート (Polyquart) KE 3033]	1.5 g AM
防腐剤、香料	適量
水	全体を 100 g にする量
pH を 7 に調節 (HCl)	

良好な泡立ち性、良好なスタイリング効果を有し、乾燥した毛髪を滑らかにし、柔軟な感触を付与するシャンプーが得られた。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter:      nal Application No  
PCT/FR 98/02688

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6      A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6      A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 535 447 A (HENKEL KGAA) 7 April 1993 see page 3, line 12 - line 28 see page 6, line 2; claims 1-13	1
A	EP 0 604 717 A (WELLA AG) 6 July 1994 see page 3, line 52 - page 4, line 6; claims 1,6-9	
A	EP 0 014 479 A (WELLA AG) 20 August 1980 see page 3, line 24 - line 34; claims 1,4; example 1	
A	EP 0 761 206 A (OREAL) 12 March 1997 see example 1	
A	WO 97 35544 A (PROCTER & GAMBLE) 2 October 1997 see abstract; claims 1,2,5,6	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  18 February 1999		Date of mailing of the international search report  26/02/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer  Stienon, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0535447 A	07-04-1993	DE 4131898 A	01-04-1993
		AT 144698 T	15-11-1996
		CA 2120009 A	01-04-1993
		DE 59207471 D	05-12-1996
		DK 605503 T	24-02-1997
		WO 9305756 A	01-04-1993
		EP 0605503 A	13-07-1994
		ES 2093276 T	16-12-1996
		GR 3021679 T	28-02-1997
		JP 6510771 T	01-12-1994
		MX 9205396 A	01-03-1993
		US 5631003 A	20-05-1997
EP 0604717 A	06-07-1994	DE 4240471 A	09-06-1994
		BR 9304897 A	14-06-1994
		ES 2061429 T	16-12-1994
		JP 6192052 A	12-07-1994
EP 0014479 A	20-08-1980	DE 2905257 A	21-08-1980
		JP 1242386 C	26-11-1984
		JP 55111412 A	28-08-1980
		JP 59014445 B	04-04-1984
		US 4331167 A	25-05-1982
		ZA 8000738 A	25-02-1981
EP 0761206 A	12-03-1997	FR 2738482 A	14-03-1997
		AT 162708 T	15-02-1998
		BR 9604214 A	26-05-1998
		CA 2184628 A	08-03-1997
		DE 69600155 D	05-03-1998
		DE 69600155 T	07-05-1998
		ES 2117476 T	01-08-1998
		JP 2756440 B	25-05-1998
		JP 9110653 A	28-04-1997
		PL 315966 A	17-03-1997
		US 5756076 A	26-05-1998
WO 9735544 A	02-10-1997	AU 2320197 A	17-10-1997
		EP 0889714 A	13-01-1999

---

フロントページの続き(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

ターミナル (参考)

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

// C 0 8 F 220/56

C 0 8 F 220/56

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW